

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу **Марушиной Елены Валентиновны** «Тройные соединения в системах {La, Ce, Sm}-Ru-Al: фазовые равновесия, кристаллические структуры и физические свойства», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – «Неорганическая химия».

Диссертация Е.В. Марушиной посвящена синтезу, анализу кристаллической структуры, а также экспериментальному исследованию химических и физических свойств тройных интерметаллических соединений группы {La, Ce, Sm}-Ru-Al.

Сильное взаимодействие между $4f$ -электронов с зонными $5d$ -электронами в системах с редкоземельными элементами приводит к целому ряду необычных свойств и нетривиальных состояний, что обуславливает высокий интерес к их активному изучению. Тройные интерметаллиды, которые выбраны автором в качестве объекта исследования, представляют собой, возможно, самую многочисленную группу таких соединений, которые демонстрируют комплекс характерных для редкоземельных металлов эффектов и явлений, таких как сверхпроводимость, эффект Кондо, разнообразные магнитные состояния, нефермижидкостное поведение, валентные флуктуации. При этом, именно в этой группе обнаружены объекты с уникальными физическими эффектами, такими как тяжелофермионная сверхпроводимость, с нетипичными свойствами, и сверхпроводимость в области квантовой критической точки. Таким образом, работа по синтезу и характеристике тройных интерметаллидов является важной не только с точки зрения выявления взаимосвязи между их составом, структурой и свойствами, но также является потенциальным "источником" объектов, демонстрирующих новые физические эффекты и явления, что

определяет безусловную **актуальность темы** данной диссертационной работы.

Структура диссертации.

Структура и оформление работы полностью соответствуют требованиям, предъявляемым к диссертационным работам, представляемым на соискание степени кандидата химических наук. Представленная диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы, благодарностей и приложений.

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и научные задачи исследования, перечислены объекты, предмет и методы исследования, определена научная новизна и практическая ценность полученных результатов, изложены основные положения, выносимые на защиту. Приведена информация о публикациях, личном вкладе автора, а также о соавторах в работе при проведении ряда экспериментов.

В **обзоре литературы** представлено последовательное и систематическое описание свойств тройных соединений $\{La, Ce, Sm\}$ -Ru-Al, исследуемых в диссертационной работе. Приведены данные о свойствах каждого из входящих в систему элементов, а также свойства двойных систем $\{La, Ce, Sm\}$ -Ru, $\{La, Ce, Sm\}$ -Al и известные из литературы данные об изучаемых в работе тройных соединениях исследуемой группы. Отдельно дается литературный обзор, посвященный структурной особенности интерметаллидов образовывать аномально короткие связи. Кроме этого, в этой главе описаны физические свойства сильно-коррелированных электронных систем, и, в частности, приведены примеры проявления разнообразных эффектов и явлений в интерметаллидах редких земель.

В **экспериментальной части** диссертации приведена информация об экспериментальных методах, использованных для синтеза образцов La-Ru-Al, Ce-Ru-Al и Sm-Ru-Al. Автор описывает особенности отжига каждой системы и дает обоснование параметров отжига, необходимых для достижения равновесного состояния. Особое внимание уделяется методу отбора монокристаллов для проведения рентгеноструктурного анализа. В работе также подробно описываются методы, применяемые для определения структуры и характеристики полученных объектов: рентгенофазовый анализ, локальный рентгеноспектральный анализа, рентгеновская дифракция на монокристалле и порошковая дифракция высокого разрешения, метод дифференциально-термического анализа. В отдельных параграфах (3.3 и 3.4) описываются методы измерения транспортных и магнитных свойств, а также XANES-спектроскопии.

В **третьей главе** приводятся оригинальные результаты исследования тройных интерметаллидов в системах La-Ru-Al, Ce-Ru-Al и Sm-Ru-Al. Для каждого соединения построены изотермические сечения диаграмм состояния и установлены точки твердофазного равновесия. Особое внимание уделяется получению однофазных образцов. Полученные сплавы интерметаллидов с новым составом, или неизвестной структурой, охарактеризованы методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа. Для каждого исследуемого соединения приведена структура и таблица кристаллографических параметров.

В **четвертой главе** обсуждаются основные результаты работы. Автор суммирует информацию о новых интерметаллических соединениях в системах La-Ru-Al, Ce-Ru-Al и Sm-Ru-Al, а также об изоструктурных аналогах, обнаруженных в исследуемых системах. В главе подробно рассматриваются межатомные расстояния между редкоземельным ионом и рутением в разных кристаллических структурах. Показано, что в составах Ce-

Ru-Al связи между церием и рутением могут быть короткими и аномально короткими. Часть пятой главы посвящена изучению физических свойств четырех интерметаллических соединений, впервые полученных в этой работе $\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{Al}$, Ce_2RuAl , $\text{Ce}_4\text{Ru}_3\text{Al}_2$ и Sm_2RuAl_3 . Измерения магнитной, восприимчивости, намагниченности и удельного сопротивления проводились на поликристаллических образцах этих соединений. Показано, что системы $\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{Al}$, Ce_2RuAl являются типичными системами с флуктуациями валентности, причем во втором случае в системе присутствуют два иона церия в разных кристаллографических положениях, что обуславливает сосуществование двух различных валентных состояний. Последний факт был подтвержден в экспериментах по XANES-спектроскопии. Показано, что $\text{Ce}_4\text{Ru}_3\text{Al}_2$ является Кондо-системой с антиферромагнитным фазовым переходом при $T_N=2\text{K}$. Магнитные характеристики Sm_2RuAl_3 демонстрируют аномальный характер его поведения.

В выводах кратко сформулированы основные результаты работы.

В приложениях приведены таблицы с данными рентгеноструктурного анализа и рентгенофазового анализа.

Важным научным достижением является выполненное автором систематическое исследование фазовых равновесий в тройных системах La-Ru-Al, Ce-Ru-Al и Sm-Ru-Al, которое позволило построить изотермические сечения диаграмм, определить фазовые равновесия, установить состав фаз, границы областей гомогенностей и температуры возможных фазовых переходов. В результате, впервые синтезированы 10 новых соединений (четыре в системе La-Ru-Al, четыре в системе Ce-Ru-Al и два в системе Sm-Ru-Al), и установлены пять соединений со структурами нового типа. Оригинальные результаты диссертации могут быть использованы при направленном синтезе интерметаллидов в системах редкоземельных и

переходных металлов. Вышеприведенные результаты, а также включение кристаллографических данных по соединению $\text{Ce}_2\text{Ru}_2\text{Al}$ в базу Международного Центра дифракционных данных (ICDD, США) не оставляет сомнений в **научной новизне** результатов, полученных в диссертации.

Диссертационная работа Е.В. Марушиной продолжает исследования, проводящиеся ее коллегами и соавторами в течение длительного времени. В связи с этим диссертация основана на применении системы апробированных методов и подходов. Сопоставление данных рентгенофазового анализа, рентгеноструктурного анализа монокристаллов и структурного анализа с использованием порошковой рентгеновской дифракции по методу Ритвельда, с одной стороны, результатов локального рентгеноспектрального анализа и дифференциально-термического анализа, с другой стороны, и измерений транспортных, магнитных и тепловых свойств, с третьей, позволило выявить закономерности между составом, структурой и свойствами интерметаллических соединений в тройных системах на основе церия и самария. Работы по изучению физических свойств новых составов проводились в соавторстве с высококвалифицированными специалистами в этой области. Для изучения новых структур двух соединений использовались возможности линии высокого разрешения порошковой дифракции в Гренобле (Франция). По материалам диссертации опубликовано восемь работ, а результаты представлены на пяти международных конференциях и симпозиумах. Это определяет **достоверность** полученных результатов, а также **обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций**, сформулированных в диссертации.

В то же время работа Е.В. Марушиной не лишена ряда недостатков, которые кратко перечислены ниже:

1) Не очень удачной выглядит форма обзора физических свойств сильно коррелированных электронных систем (2.5 и 2.6). Автор пытается в рамках небольшого объема текста (стр. 33-41) представить обширное направление физики, в том числе области, не касающиеся напрямую предмета исследований. При этом уровень представленного материала варьируется от базовых физических представлений до сложных, не до конца разработанных, дискуссионных тем. Написание такого рода обзора представляется трудновыполнимой задачей для высококлассного специалиста-физика, работающего в соответствующей области исследований. Видимо, поэтому, в обзоре физических свойств много неточностей и не очень корректных формулировок.

2) Из квадратичной зависимости удельного сопротивления (рис. 99б) автор предполагает фермижидкостное поведение в системе Ce_2RuAl (стр.125). Такое заключение выглядит неубедительным, поскольку температурный диапазон наблюдения квадратичной зависимости очень мал ($20\text{K} < T < 40\text{K}$), и этот диапазон может являться переходной областью между двумя температурными режимами.

3) В диссертации встречаются неудачно сформулированные, а также некорректные выражения, касающиеся физических явлений и эффектов в сильно коррелированных системах. Примеры некорректных выражений:

“...обнаружено тяжелофермионное (ТФ) состояние атомов самария...
“ (стр.10)

“Магнитные моменты атомов при понижении температуры могут ориентироваться в определенном порядке путем обменных взаимодействий с электронами проводимости по механизму РККИ” (стр.36)

“При этом незначительные изменения в системе приводят к обратному переходу любого электрона из зоны проводимости на $4f$ орбиталь, восстанавливая состояние атомов церия Ce^{3+} .” (стр.41)

В качестве примера неудачной формулировки можно привести:

“...внешние магнитные поля, если они недостаточно сильны, не могут проникать в сверхпроводник, а останутся на его поверхности.” (стр.36)

При этом, следует отметить, что в других местах диссертации, автор корректно описывает соответствующие физические эффекты.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования Е.В Марушиной, содержащего решение важной научной задачи по выявлению закономерностей между составами, структурами и свойствами интерметаллических соединений в тройных системах La-Ru-Al, Ce-Ru-Al и Sm-Ru-Al.

В целом, диссертационная работа написана ясно, хорошо оформлена и структурирована. В конце работы приводится исчерпывающий список литературы, присутствует много поясняющих цветных рисунков. В каждой главе есть четкое и логическое описание поставленной задачи или проблемы. По работе в целом и по составляющим ее частям сделаны четкие выводы. Диссертация Е.В. Марушиной отвечает всем требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.01 – «Неорганическая химия» (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Марушина Елена Валентиновна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – «Неорганическая химия».

Официальный оппонент:

Кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник отдела низких температур и криогенной
техники Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН (ИОФ РАН)

Семенов Алексей Валерьевич

подпись

21.11.2019

Контактные данные:

тел.: 7(499)5038777(доб.253), e-mail: semeno@lt.gpi.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

01.04.07- Физика конденсированного состояния

Адрес места работы:

119991, г. Москва, ул. Вавилова, д. 38

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт
общей физики им. А.М. Прохорова РАН (ИОФ РАН), отдел низких
температур и криогенной техники

Тел.: +7 (499) 5038734; e-mail: office@gpi.ru

Подпись сотрудника ИОФ РАН А.В.Семенова удостоверяю:

Заместитель директора по научной работе ИОФ РАН,
д.ф.м.н., профессор



С.В. Демишев

22.11.2019